

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК
537.624.7

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
« ____ » _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.1.1 Плана реализации мероприятий Программы развития УрФУ
на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЗЕРЕН ОСНОВНОЙ МАГНИТОТВЕРДОЙ ФАЗЫ
НА СКАЧКИ НАМАГНИЧЕННОСТИ В МИКРО- И
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СПЛАВАХ РЗМ-3d-МЕТАЛЛ-БОР В
ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР**
(Заключительный)

Зав.кафедрой

(подпись, дата)

Васьковский В.О.

Научный руководитель

(подпись, дата)

Кудреватых Н.В.

Исполнитель

(подпись, дата)

Незнахин Д.С.

Екатеринбург 2013

Реферат

1. ФИО автора (ов): Незнахин Дмитрий Сергеевич / Neznakhin Dmitry Sergeevich

2. Аннотация: Хорошо известно, что благоприятное сочетание фундаментальных магнитных констант (намагниченности насыщения (M_s), магнитной анизотропии (K_1) и температуры Кюри (T_c)) для фазы $Nd_2Fe_{14}B$ позволяет достичь в спеченных магнитах типа Nd-Fe-B значений максимального энергетического произведения - $(BH)_{max} \geq 50 \text{ МГс} \cdot \text{Э}$. Дальнейшее увеличение $(BH)_{max}$ ожидается для наноструктурных сплавов аналогичного состава, которые производятся методом быстрой закалки в виде порошка. Важное значение имеют исследования таких материалов при низких температурах, что, в частности, необходимо для проверки теорий перемагничивания таких материалов.

Мы изучали перемагничивания в микро- и наноструктурированных сплавах типа (Nd,Pr)-(Fe,Co)-B (сплавы марок MQP-B+ и MQP-16-7). Было установлено, что перемагничивание наноструктурированных (Nd,Pr)-(Fe,Co)-B сплавов при низких температурах сопровождается скачками намагниченности, которые подобны скачкам Баркгаузена. Наблюдаемое явление появляется в магнитном поле близком к значению коэрцитивной силы образца. Скачки намагниченности являются случайными по своей амплитуде и не являются устойчивыми по отношению к напряженности магнитного поля. Количество их на кривой размагничивания уменьшается с увеличением температуры и полностью прекращается при 4К. По результатам исследований можно заключить, что такие скачки соответствуют одновременному вращению намагниченности в большой области нанозерен (около 105 штук), которые связаны относительно сильным обменным взаимодействием. Возможно, тепловая энергия «разрушает» в результате нагрева образца связанные области, что приводит к плавному перемагничиванию.

It is well known that the favorable combination of fundamental magnetic constants (saturation magnetization (M_s), magnetic anisotropy (K_1) and Curie temperature (T_c)) for the $Nd_2Fe_{14}B$ phase allows to attain in the Nd-Fe-B type sintered magnets the record magnetic energy product – $(BH)_{max} \geq 50 \text{ MGsOe}$. A further progress in $(BH)_{max}$ increasing is expected in a field of nanostructured alloys of the similar compositions and basically manufactured by the melt spinning technique in a shape of flakes or coarse powders. An important role in the studies of such materials belongs to investigations at low temperatures, which are in particular need for magnetization reversal theories verification.

We studied the magnetization reversal in micro- and nanostructured (Nd,Pr)-(Fe,Co)-B alloys (MQP-B+ and MQP-16-7 brands). It was found that the magnetization reversal of nanostructured Nd-Fe-B alloys at low temperature also accompanies by magnetization jumps which look like the famous Barkhausen's jumps. The observed phenomenon appears in the magnetic fields close to the sample coercivity value. Magnetization jumps are random in their amplitude and are not stable with respect to magnetic field intensity. The jumps quantity on the demagnetization curve decreases with temperature increasing and fully ceases at 4 K. It can conclude that such jumps correspond to simultaneous magnetization rotations in the large nanograins cluster (about 105 pieces) which are coupled by a relatively strong exchange interaction. Probably a thermal energy 'destroys' these clusters at sample heating and magnetization reversal goes here more smoothly.

3. Ключевые слова: процесс перемагничивания; наноструктурированные сплавы; скачек Баркгаузена; коэрцитивная сила / process of magnetization reversal; nanostructured alloy; Barkhausen's jump; coercivity.

4. Тема отчета: Влияние размера зерен основной магнитотвердой фазы на скачки намагниченности в микро- и наноструктурированных сплавах РЗМ-3d-металл-бор в области низких температур / The influence of grain size of the hard magnetic phase at the magnetization jumps in micro-and nano-structured alloys of rare-earth-3d-metal-boron at low temperatures..

СОДЕРЖАНИЕ

Обозначения и сокращения	4
Введение	5
1. Литературный обзор	6
1.1 Этапы развития и современное состояние редкоземельных магнитотвердых материалов .	6
1.2 Редкоземельные постоянные магниты на основе фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	6
1.4 Влияние линейных размеров магнетиков на их гистерезисные свойства	7
1.5 Влияние необратимых процессов на петли гистерезиса	9
1.5.1 Эффект Баркгаузена	9
1.5.2 Механизмы необратимых скачков намагниченности подобных скачкам Баркгаузена	9
2. Методика эксперимента	11
3. Результаты и их обсуждение	12
3.1 Объекты для проведения исследований	12
3.2 Исследование сплавов в исходном состоянии	12
3.3 Исследование гистерезисных свойств сплавов при изменении температуры.	14
3.4 Исследование необратимых процессов перемангничивания сплавов в исходном состоянии	15
3.5 Исследование необратимых процессов перемангничивания сплавов после отжига	22
Заключение.....	27
Список использованных источников и литературы	28

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

РЗМ – редкоземельный металл

МТМ – магнитотвердые материалы

РСА – рентгеноструктурный анализ

БЗС - быстрозакаленный сплав

МКА – магнитокристаллическая анизотропия

B_r – остаточная индукция

H_c – коэрцитивная сила

$(BH)_{\max}$ – максимальное энергетическое произведение

σ – удельная намагниченность

σ_s – удельная намагниченность насыщения

ρ - плотность

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные магнитные материалы, включая магнитотвердые (МТМ), последние двадцать лет занимают одно из центральных мест в физическом материаловедении. В первую очередь это связано с теми научными и техническими перспективами, которые открываются благодаря специфическим особенностям их физических свойств. В случае МТМ на основе интерметаллических соединений редкоземельных металлов с переходными металлами группы железа уникальные магнитные характеристики нанокристаллических материалов связаны, во-первых, с дисперсностью размеров зерен, а, во-вторых, с наличием, или отсутствием пограничной фазы.

МТМ и изготовленные из них постоянные магниты давно уже стали незаменимым элементом самых разнообразных приборов и устройств, которые применяются во всех областях науки и техники. Они относятся к материалам, которые во многом определяют научно-технический прогресс и современную технологическую цивилизацию.

Уровень магнитных свойств МТМ (остаточная индукция B_r , коэрцитивная сила H_c , максимальное энергетическое произведение $(BH)_{\max}$) определяют не только служебные параметры изделий, но также их вес и габариты, что особенно существенно в случае применения таких изделий в отраслях, где вес и миниатюризация приборов и устройств играют решающее значение. Например, в аэрокосмической технике, микроэлектронике и вычислительной технике.

Развитие техники приводит к тому, что МТМ все чаще используют при экстремальных внешних условиях (высокая температура, различные механические нагрузки). В большинстве случаев роль тепловых флуктуаций в исследуемых МТМ настолько значительна, что не позволяет исследовать влияния других факторов на гистерезисные свойства в магнитных материалах. Поэтому важное место в исследованиях МТМ занимают исследования при низких температурах. Такие исследования необходимы для проверки теорий процессов намагничивания и перемгничивания.

В настоящей работе проводится исследование гистерезисных свойств микро- и наноструктурированных магнитотвердых материалов системы (Nd, Pr)-(Fe,Co)-В вблизи состава фазы типа $Nd_2Fe_{14}B$ в области низких температур.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МАГНИТОТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

Постоянные магниты начали использовать в технике более века назад. В XX веке можно выделить несколько скачков кардинального улучшения свойств постоянных магнитов. Первый (начало тридцатых годов) связан с разработкой японскими учеными дисперсионно-твердеющих сплавов. Из этих сплавов был освоен выпуск серийных магнитов с H_c до 1,9 кЭ и $(BH)_{\max}$ до 12 МГсЭ. Второй период (60-е годы) ознаменовался созданием редкоземельных постоянных магнитов на основе соединения $SmCo_5$ обладающих величиной H_c до 40 кЭ и уровнем $(BH)_{\max}$, достигающим 25 МГсЭ. Наконец, третий период, начавшийся в середине 80-х годов, связан с открытием нового соединения $Nd_2Fe_{14}B$. На основе этого соединения были разработаны магниты с $(BH)_{\max}$ достигающей 59 МГсЭ [1].

На рисунке 1.1 представлены основные достижения исследовательских работ в области постоянных магнитов с максимальным энергетическим произведением за прошедшее столетие [2].

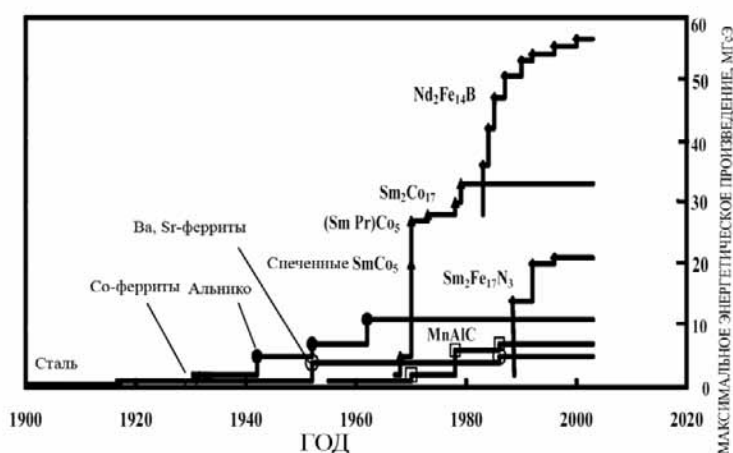


Рисунок 1.1 – Основные достижения в области постоянных магнитов.

1.2 РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ МАГНИТЫ НА ОСНОВЕ ФАЗЫ $Nd_2Fe_{14}B$

В 1983 году методом механохимии в Японии (Масато Сагава) и методом быстрой закалки в США (Джон Кроат) было синтезировано соединение типа $R_2T_{14}B$. Сагава, желая модифицировать решетку соединений типа R_2Fe_{17} , проводил их размол с углеродом и бором и первым исследовал магнитные свойства нового соединения. Целью было «раздвинуть» атомы железа, чтобы изменить фундаментальные константы. Первое публичное представление состоялось на конференции по магнетизму и магнитным материалам в

Питсбурге (США) в ноябре 1983 г [3]. Теоретический предел максимального энергетического произведения высокоанизотропного интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ составляет $(\text{BH})_{\text{max}}=64 \text{ МГсЭ}$, что является рекордом среди известных на сегодняшний день соединений.

Постоянные магниты из сплавов R-Fe-B получают по двум различным технологиям: металлокерамическая и технология получения магнитов со «связкой» (получение методом HDDR или быстрой закалкой расплава).

Перемагничивание быстрозакаленных порошков происходит путем необратимого вращения вектора намагниченности, поскольку размеры зерен фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в частицах порошка, как правило, совсем незначительно превышают размер абсолютной однодоменности интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Существуют МТМ на основе сплавов, обедненных редкоземельными металлами, по сравнению со стехиометрией интерметаллида $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Это так называемые «магнитотвердые наноконпозиты» или «обменно-связные наноконпозиционные магнитотвердые материалы». «Наноконпозитами» эти МТМ называются потому, что их микроструктура представляет собой гетерогенную смесь наноразмерных зерен фаз $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и Fe_3B или $\alpha\text{-Fe}$, существенно различающихся по своим магнитным характеристикам. При этом свойства этих магнитотвердых наноконпозитов во многом определяются обменным взаимодействием между зернами магнитотвердой фазы и магнитомягких фаз $\alpha\text{-Fe}$ или Fe_3B , приводящем магнитные моменты магнитомягкой фазы сохранять ориентировку, параллельную намагниченности соседних зерен магнитотвердой фазы. Кривые намагничивания и петли гистерезиса таких материалов аналогичны наблюдаемым для однофазных магнитотвердых материалов.

1.4 ВЛИЯНИЕ ЛИНЕЙНЫХ РАЗМЕРОВ МАГНЕТИКОВ НА ИХ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА

Долгое время в литературе доминировало мнение, что необходимым условием достижения высокой H_c ферромагнетиков является уменьшение его размера до $d < d_k$ – критического размера однодоменности. Между тем еще из работы Кондорского, в которой теоретически строго анализировался механизм перемагничивания монокристаллов, вытекает, что размерный вклад в H_c не может превышать $4\pi I_s$ и для высокоанизотропных ферромагнетиков пренебрежимо мал. Качественный анализ причин наблюдаемого на опыте увеличения H_c при уменьшении d (рисунок 1.2) показывает, что оно связано не с уменьшением d как геометрического фактора, а с изменением дефектной структуры частиц магнетика.

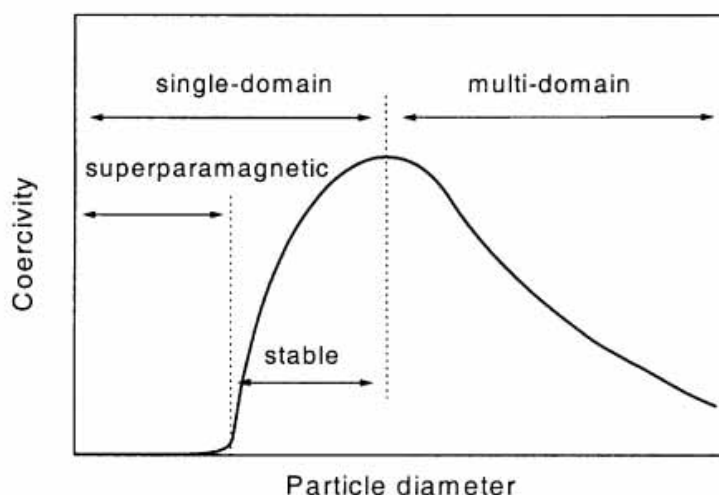


Рисунок 1.2 – Эмпирическая зависимость коэрцитивной силы от размера монокристаллических зерен магнетика [4].

При достаточно больших размерах в терморазмагниченном состоянии магнетик многодоменен. Приложение магнитного поля приводит в движение доменные стенки, происходящее в небольшом магнитном поле.

Уменьшение размера приводит к переходу в однодоменное состояние. При этом преобладающим механизмом гистерезиса становится задержка образования и роста зародышей обратной магнитной фазы.

Дальнейшее уменьшение линейных размеров приведет к переходу в состояние абсолютной однодоменности, то есть к такому состоянию, когда процесс перемагничивания происходит необратимым когерентным вращением векторов магнитных моментов всех ионов.

Дальнейшее уменьшение приводит к переходу частицы магнетика в суперпарамагнитное состояние. Суперпарамагнитная частица характеризуется наличием ферромагнитного упорядочения, но при этом энергия тепловых флуктуаций становится соизмерима с энергией анизотропии частицы, и вектор намагниченности начинает хаотически менять свое направление.

На практике могут быть созданы такие условия, когда большие по размеру монокристаллы будут иметь величину $(BH)_{\max}$, равную теоретическому пределу. Выяснение этих условий, несомненно, представляет большой интерес не только для теории высококоэрцитивного состояния высокоанизотропных материалов, но и для практического использования таких монокристаллов. Необходимо заметить, что «строительными кирпичиками» серийно выпускаемых редкоземельных магнитов являются именно такие монокристаллы, только размером 5÷10 мкм. Следовательно, для понимания физической

природы магнитных свойств редкоземельных постоянных магнитов и принципов их получения надо знать поведение этих «строительных кирпичиков» под влиянием различных физических воздействий [5].

1.5 ВЛИЯНИЕ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА

1.5.1 ЭФФЕКТ БАРКГАУЗЕНА

При намагничивании и перемагничивании ферромагнетиков наряду с плавными (обратимыми) процессами изменения магнитного состояния магнетика значительную роль играют процессы скачкообразного необратимого изменения намагниченности. Впервые описание этого эффекта было сделано Баркгаузеном в 1919 г. в работе [6] и поэтому в настоящее время этот эффект носит его имя.

Исследованию эффекта (скачков) Баркгаузена в ферромагнетиках посвящено значительное количество работ [7]. Тем не менее долгое время считалось, что этот эффект может главным образом служить лишь демонстрацией существования доменной структуры. Однако детальные исследования скачков Баркгаузена показали, что они вносят существенный вклад в понимание физических процессов, происходящих при перемагничивании. Установлена вполне определенная связь между эффектом Баркгаузена (числом скачков, распределением их по полю и др.) и основными участками петли гистерезиса. В отличие от методов (оптический метод, метод порошковых фигур) изучения динамики доменной структуры, эффект Баркгаузена дает сведения о процессах, происходящих не только на поверхности образца, но и в его толще.

Также высокая чувствительность эффекта к различным внешним воздействиям и структурным изменениям образца, позволяет использовать этот эффект для измерения магнитных величин, таких как коэрцитивная сила, размагничивающий фактор, напряженность магнитного поля с высокой точностью.

Определенный интерес представляет не только изучение самого эффекта Баркгаузена, но и применение его в качестве одного из методов исследования ферромагнетиков.

1.5.2 МЕХАНИЗМЫ НЕОБРАТИМЫХ СКАЧКОВ НАМАГНИЧЕННОСТИ ПОДОБНЫХ СКАЧКАМ БАРКГАУЗЕНА

Позднее в магнитных сплавах типа РЗМ-3d-металл-бор были обнаружены необратимые изменения намагниченности, подобные эффекту Баркгаузена. Особенностью обнаруженных эффектов является то, что их можно наблюдать только в области низких температур [9-12]. Существует два подхода к объяснению этих явлений. Первый из них

развивался в работах Y. Otani с коллегами [9, 11, 12]. Согласно их исследованиям скачки намагниченности, обнаруженные в спеченном магните, состава $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ ниже 18 К, являются следствием перехода магнитных доменов из зерна в зерно через прослойку с низкой температурой Кюри. В качестве такой прослойки рассматривается фаза $\text{Nd}_{1,1}\text{Fe}_4\text{B}_4$, которая при переходе в ферромагнитное состояние ниже 20 К облегчает процесс перемagnetивания, а граница между этой фазой и фазой 2-14-1 может выступать в качестве центров задержки доменных границ. Вторым подход разработали Баранов Н.В. с коллегами [10]. Авторы предлагают другой механизм, позволяющий объяснить появление скачков намагниченности в спеченных магнитах ниже некой критической температуры, квантовое туннелирование доменной стенки через границу, разделяющую зерна фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. В рамках теории предполагается, что существует потенциальный барьер препятствующий распространению доменной границы. Исходя из предположения, что эффективная масса доменной стенки не меняется при ее движении и определяется только свойствами фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, авторы получают вероятность прохождения доменной стенки через барьер.

Исходя из имеющихся в литературе данных, можно сделать вывод, что, не смотря на продолжительный период исследования наноструктурированных сплавов системы РЗМ-3d-металл-бор, ранее не наблюдались скачки намагниченности в наноструктурированных сплавах в низких температурах. Выяснение причин возникновения необратимого изменения намагниченности в этих материалах подобного скачкам Баркгаузена позволит лучше понимать процессы, происходящие при перемagnetивании.

Целью работы является исследование влияния размера зерен основной магнитотвердой фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ на скачки намагниченности в микро- и наноструктурированных сплавах РЗМ-3d-металл-бор в области низких температур.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

- синтез и структурная аттестация наноструктурированных сплавов системы РЗМ-3d-металл-бор;
- аттестация образцов по магнитным характеристикам;
- установление внешних условий, при которых наблюдаются скачки намагниченности;
- исследование полевых зависимостей намагниченности;

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Магнитные гистерезисные свойства при комнатной температуре изучались при помощи вибрационного магнитометра с напряженностью магнитного поля до 20 кЭ. Также магнитные гистерезисные свойства изучены с использованием измерительного комплекса MPMS-XL-7 EC Quantum Design со СКВИДом в качестве первичного датчика в интервале температур 2÷300 К с использованием магнитных полей до 70 кЭ.

Измерение предельных петель гистерезиса проводилось на установке сильных импульсных магнитных полей индукционным методом с максимальной напряженностью магнитного поля до 100 кЭ. Из предельных петель гистерезиса методом приближения намагниченности к насыщению проводились расчеты удельной намагниченности насыщения.

Данные о фазовом составе получены методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН – 2 с излучением CrK_α . Размер зерен фаз определялся по уширению линий рентгенограмм методом Шеррора-Селякова. Для определения фазового состава и размера зерен фаз использовалась программа FullProf.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 ОБЪЕКТЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования являются промышленно выпускаемые быстрозакаленные порошки марок MQR-B+ и MQR-16-7. Выбор составов обусловлен тем, что в указанных БЗС системы (Nd, Pr)-(Fe, Co)-B реализуются высокие гистерезисные свойства, что позволяет широко использовать их в различных технических приложениях. Также указанные сплавы являются легкодоступными и отличаются высокой степенью однородности по магнитным свойствам, что делает их очень удобным объектом для исследования.

Порошки указанных марок синтезированы методом быстрой закалки на внешнюю поверхность вращающегося диска. После закалки сплавы подвергали измельчению и отжигу для формирования микроструктуры, обеспечивающей максимальные магнитные свойства. Химический состав исследованных образцов приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 Химический состав исследуемых сплавов.

Наименование материала	Химический состав, %							
	Nd	Dy	Pr	B	P	Al	Co	Fe
MQR-B+	26,3	0,5	0,1	1,0	<0,01	0,1	5,0	67,0
MQR 16-7	-	0,7	21,9	1,0	<0,01	0,1	4,3	72

Сплав MQR-B+ в качестве основного редкоземельного элемента содержит Nd, в то время как сплав MQR-16-7 содержит Pr.

3.2 ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ

Фазовый состав полученных сплавов исследован методом РСА. На рисунке 3.1 представлены рентгенограммы исследуемых сплавов.

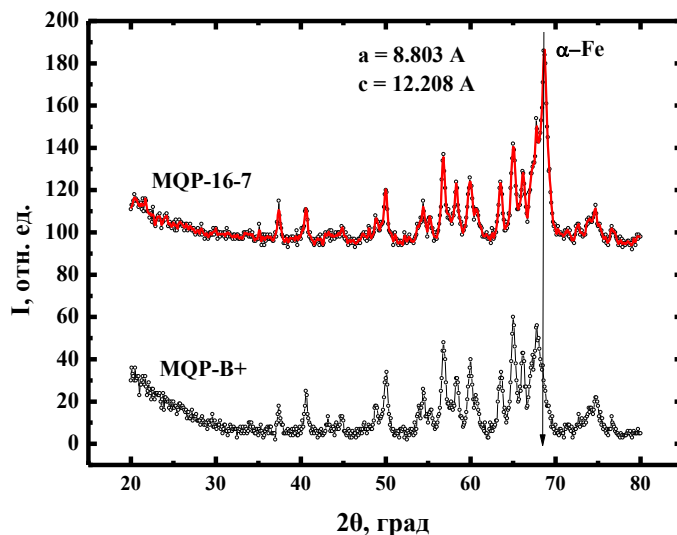


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы сплавов MQR-B+ и MQR-16-7.

По результатам РСА установлено, что сплав MQR-B+ является однофазным с основной фазой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а сплав MQR-16-7 – двухфазным. В сплаве MQR-16-7 помимо фазы типа $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ присутствует фаза $\alpha\text{-Fe}$.

Также исследованы магнитные свойства сплавов. На рисунке 3.2 представлены предельные кривые размагничивания, измеренные при 300 К.

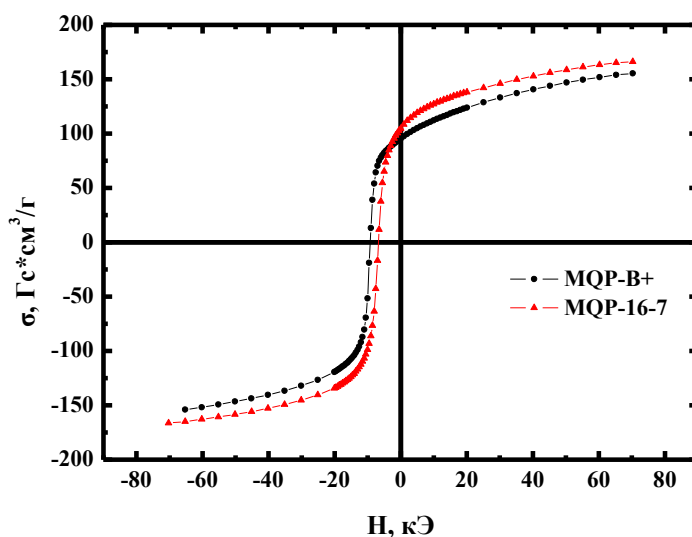


Рисунок 3.2 – Кривые размагничивания сплавов MQR-B+ и MQR-16-7.

Представленные кривые размагничивания имеют плавное изменение по намагниченности, отсутствуют перегибы во втором квадранте. Поскольку сплав MQR-16-7

является двухфазным по результатам РСА, содержит зерна высокоанизотропной фазы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и магнитомягкую фазу $\alpha\text{-Fe}$, то отсутствие перегиба на кривой размагничивания можно объяснить сильным обменным взаимодействием между зернами фазы типа $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и зернами фазы $\alpha\text{-Fe}$.

Сплавы указанных марок были исследованы в импульсных магнитных полях напряженностью до 100 кЭ при комнатной температуре. Используя закон приближения намагниченности к насыщению, были определены удельные намагниченности насыщения этих сплавов. Результаты магнитных измерений представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2. Результаты магнитных измерений исследуемых сплавов.

Наименование материала	H_c , кЭ	σ_r , Гс·см ³ /Г	σ_s , Гс·см ³ /Г
MQP-B+	9,3	95	173
MQP 16-7	6,7	105	180

Магнитные свойства сплава MQP-16-7 отличаются от магнитных свойств сплава MQP-B+.

3.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ.

Для исследуемых сплавов были измерены предельные кривые размагничивания при различных температурах. Полученные результаты представлены на рисунке 3.3.

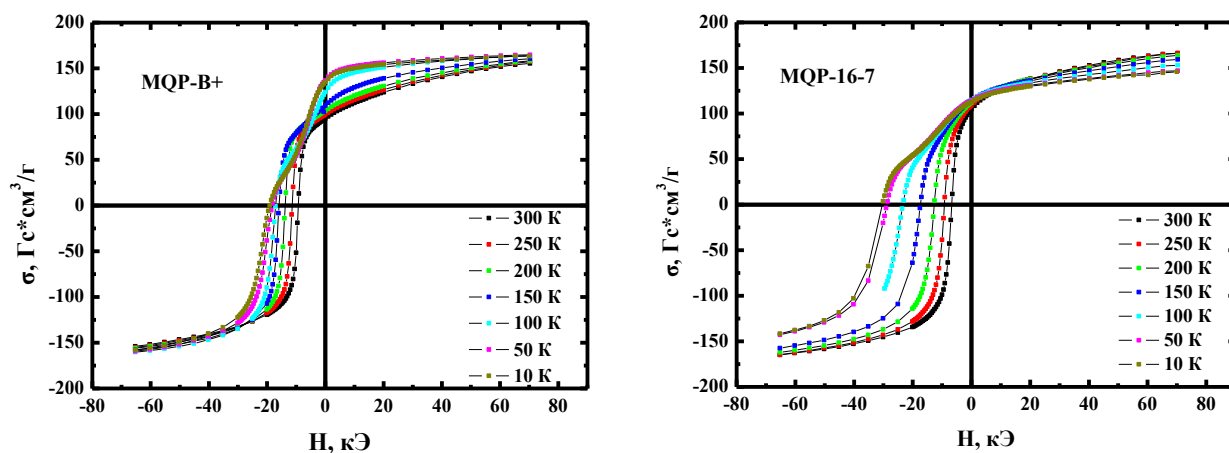


Рисунок 3.3 – Кривые размагничивания сплавов MQP-B+ и MQP-16-7 при различных температурах.

При понижении температуры на предельных кривых размагничивания исследуемых сплавов появляются перегибы. Согласно РСА и результатов химического анализа сплав MQR-B+ содержат фазу $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, для которой характерен спин-переориентационный переход при температуре 135 К. Явление спиновой переориентации проявляется на кривых размагничивания в виде появляющегося перегиба во 2 квадранте, величина которого увеличивается при понижении температуры. Согласно литературным данным [13] для фазы $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, которая является основной в сплаве MQR-16-7, явление спиновой переориентации отсутствует. Появление перегибов в этом сплаве можно объяснить наличием в нем двух фаз, магнитомягкой ($\alpha\text{-Fe}$) и магнитотвердой ($\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). При комнатной температуре величина энергии обменного взаимодействия примерно на порядок меньше энергии магнокристаллической анизотропии (МКА), тем не менее, при перемагничивании ее достаточно, чтобы зерна магнитомягкой фазы перемагничивались совместно с зернами высокоанизотропной фазы. При понижении температуры энергия МКА магнитотвердой фазы возрастает. Начиная с некоторой температуры во внешнем поле, сопоставимым с энергией обменного взаимодействия, при перемагничивании удастся изменить ориентацию намагниченности в зернах магнитомягкой фазы, без существенного изменения ориентации намагниченности в зернах магнитотвердой фазы, вследствие высокой энергии МКА в этих зернах. Магнитомягкая фаза перемагничивается в меньших полях, чем магнитотвердая. В связи с этим появляется перегиб на предельных кривых размагничивания, величина которого увеличивается при понижении температуры.

3.4 ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ СПЛАВОВ В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ

При температуре 2 К в исследуемых сплавах на кривых размагничивания наблюдаются скачки намагниченности, подобные скачкам Баркгаузена. На рисунке 3.4 представлен характерный вид скачков.

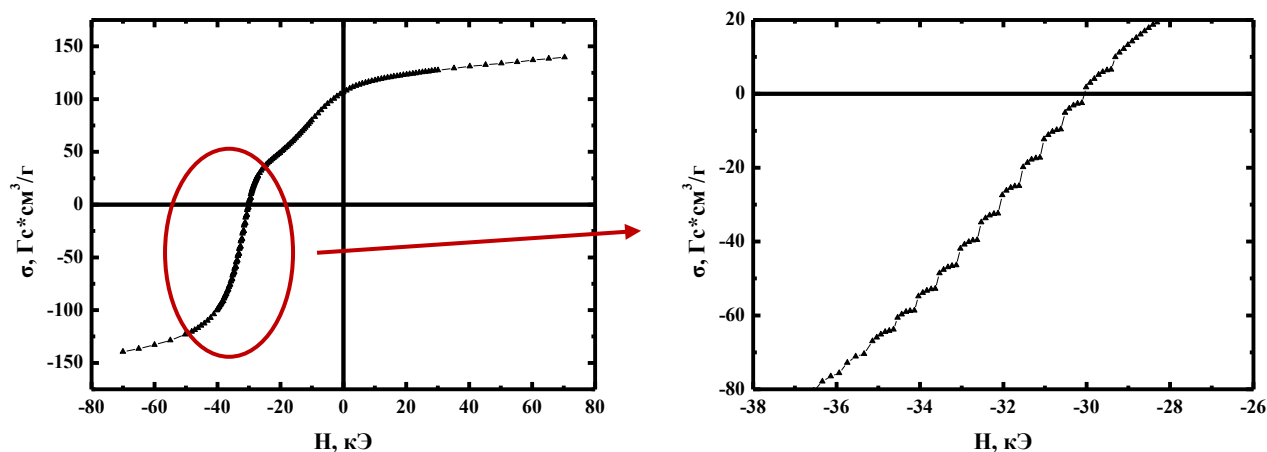


Рисунок 3.4 – Предельная кривая размагничивания сплава MQR-16-7 при 2 К.

Первые скачки на предельной кривой размагничивания становятся заметным в магнитных полях близких к коэрцитивной силе исследуемых сплавов. Стоит отметить, что для обнаружения скачков целесообразно производить измерение намагниченности при непрерывном развертывании поля. В силу измерительных особенностей использованной магнитоизмерительной установки MPMS-XL-7, которая проводит измерение намагниченности при дискретном изменении поля, измерения намагниченности первоначально проведены с шагом в 100 Э, а затем с меньшим шагом в 20 Э. В связи с этим нет возможности определить происходит изменение намагниченности скачком или непрерывно на интервалах меньше 20 Э, кроме тех случаев, когда величина скачка значительна.

Для того чтобы понять происходит ли перемагничивание в одних и тех же областях для одного образца из сплава MQR-B+ были измерены 3 предельные кривые размагничивания при температуре 2 К каждый раз после охлаждения от 300 К в магнитном поле напряженностью 70 кЭ. Полученные результаты представлены на рисунке 3.5.

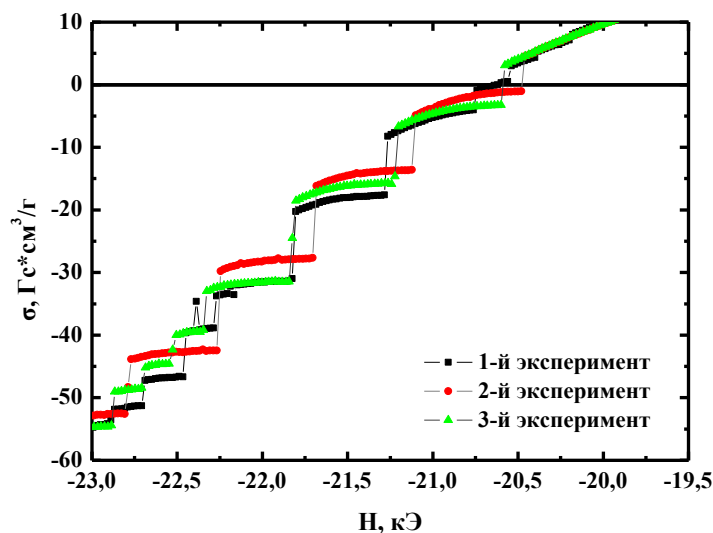


Рисунок 3.5 – Предельные кривые размагничивания сплава MQR-B+ при 2 К.

Скачки намагниченности не сохраняются при повторных измерениях. Они наблюдаются в магнитных полях с различной напряженностью. Величина скачка также может отличаться. На основании проведенных измерений можно сделать вывод о том, что процесс изменения намагниченности скачком носит случайный характер и за один скачек происходит перемагничивание разного объема магнитного материала.

Для одного образца из сплава MQR-B+ измерены кривые размагничивания при температуре 2 К, после охлаждения от 300 К в нулевом поле. При первом измерении образец находился в терморазмагниченном состоянии, во втором измерении – в размагниченном при комнатной температуре обратным магнитным полем. Результаты представлены на рисунке 3.6.

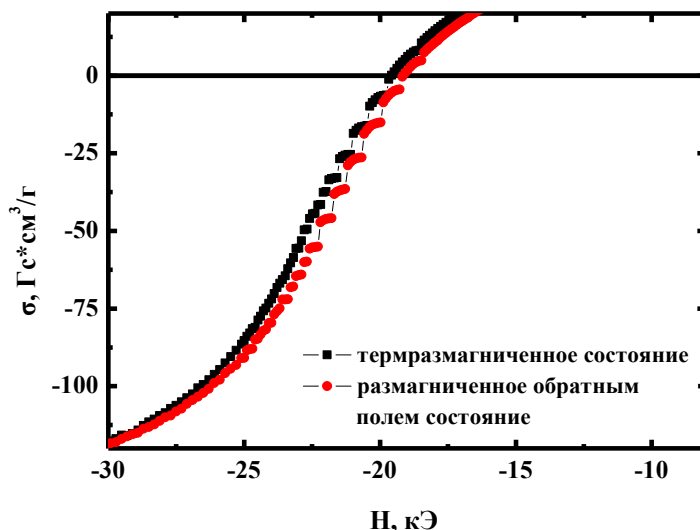


Рисунок 3.6 – Части предельных кривых размагничивания сплава MQR-B+, измеренных при 2 К после охлаждения из 300 К в нулевом поле.

Анализ проведенных измерений показал, что кривые отличаются друг от друга, а именно, изменение намагниченности скачком происходит в различных полях, что подтверждает случайность процесса перемагничивания.

Для исследуемых сплавов проведены измерения предельных кривых размагничивания при температуре 2 К после охлаждения в поле напряженностью 70 кЭ и без поля. Произведены оценки объемов образцов, перемагничивающихся при изменении поля в 100 Э. Для этого определены значения изменения удельной намагниченности, происходящие при изменении поля на 100 Э. Предполагая, что в перемагничиваемых областях происходит изменение намагниченности с положительного направления в отрицательное и принимая во внимание то, что удельная намагниченность насыщения не зависит от температуры, можно получить формулу для расчета массы перемагничиваемых областей, которая имеет вид

$$m = \frac{\Delta\sigma \cdot M}{2\sigma_s} \quad (3.1)$$

где m – масса перемагничиваемой области, M – масса всего образца.

Необходимо отметить, что соотношение (3,1) дает заниженное значение перемагничиваемой массы, поскольку при выводе предполагалось перемагничивание зерен с ориентацией намагниченности параллельной направлению внешнего магнитного поля.

Или для расчета объема имеем

$$V = \frac{\Delta\sigma \cdot M}{2\sigma_s \cdot \rho} \quad (3.2)$$

где V – объем перемагничиваемой области, $\Delta\sigma$ – изменение удельной намагниченности, σ_s – удельная намагниченность насыщения, ρ – плотность сплава.

На рисунке 3.7 представлена типичная зависимость изменения удельной намагниченности, приходящегося на каждые 100 Э.

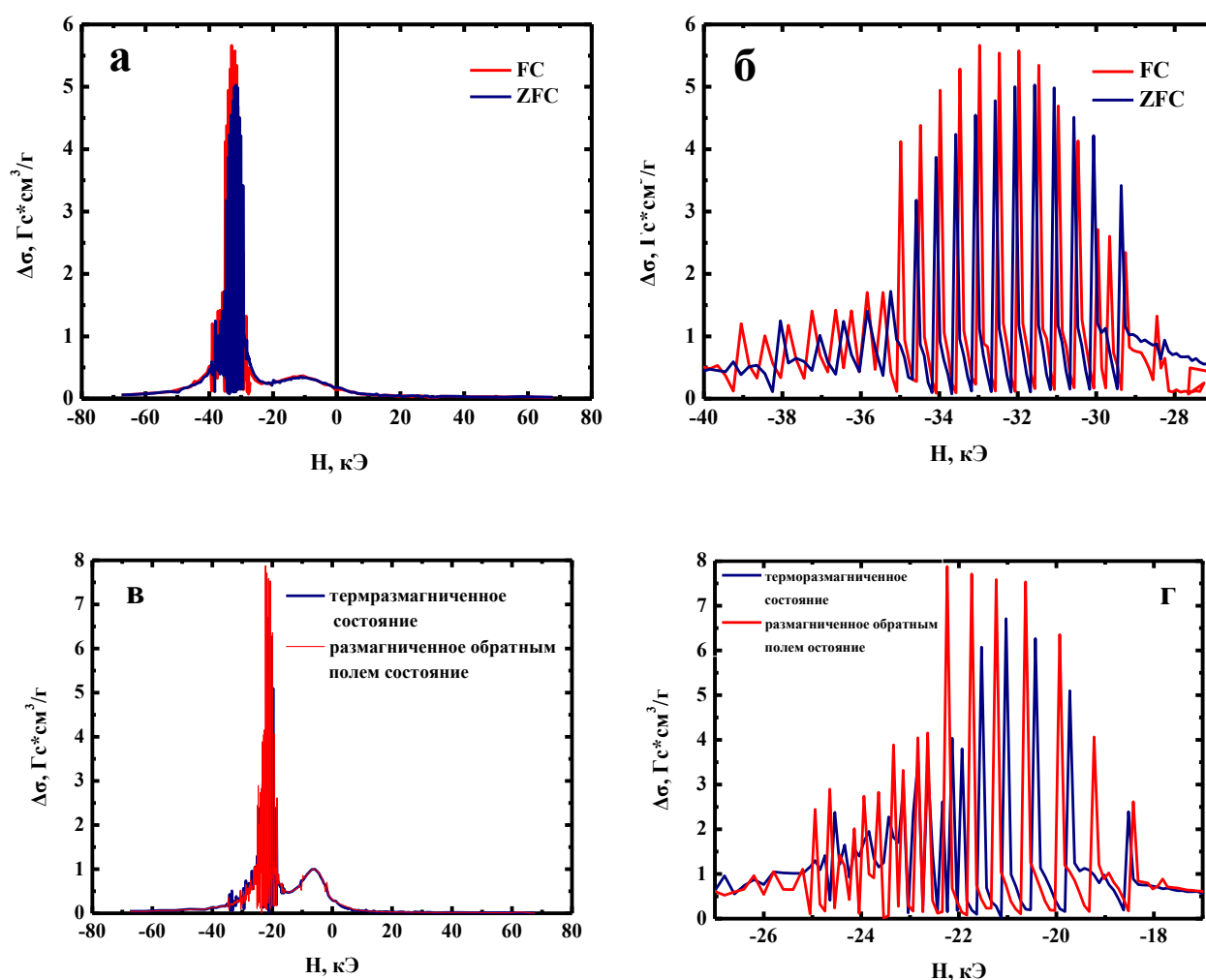


Рисунок 3.7 – Величина скачков в зависимости от величины внешнего магнитного поля сплавов MQR-16-7 (а, б) и MQR-B+ (в, г).

Видно, что при изменении поля от 70 кЭ до 0 кЭ намагниченность слабо изменяется.

При увеличении напряженности магнитного поля отрицательной полярности кривые имеют пик, который при сопоставлении анализируемых кривых с предельными кривыми размагничивания сплавов соответствует областям перегиба на кривой размагничивания. Для

сплава MQR-B+ пик выражен более четко, чем для сплава MQR-16-7 (рисунок 3.7 а, в). А именно, максимум для сплава MQR-B+ имеет значение около $1 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$, а для сплава MQR-16-7 $0,4 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$. Также пик на кривой для сплава MQR-B+ имеет полуширину в 2 раза меньшую полуширины пика на кривой для сплава MQR-16-7.

В еще более отрицательных магнитных полях на анализируемых кривых появляется область «одиночных» пиков, плотно расположенных в полях меньших коэрцитивной силы.

За областью пиков располагается область, в которой намагниченность слабо меняется при изменении магнитного поля.

На рисунке 3.7 (б, г) область с «одиночными» пиками представлена более детально. Одиночные пики отделены друг от друга областями полей, в которых намагниченность изменяется на порядок меньшую величину. На предельных кривых размагничивания одиночные пики проявляются в виде ступенчатого изменения намагниченности. Величина одиночных пиков для всех сплавов увеличивается по мере роста обратного поля ниже коэрцитивной силы, достигает максимума и постепенно уменьшается. Измерения, проведенные после охлаждения образцов без поля и в поле напряженностью 70 кЭ, показали, что одиночные пики смещаются в область отрицательных магнитных полей, большей напряженности, для образца, охлажденного в поле. Такое поведение возможно связано с тем, что у образца, охлажденного в поле, магнитные моменты изначально больше ориентированы в одном направлении и поэтому лучше сопротивляются перемагничиванию. Для сплава MQR-B+ проведены измерения величины предельных кривых размагничивания на одном образце, находящемся в двух магнитных состояниях, после охлаждения в нулевом магнитном поле. Первая кривая получена измерением после охлаждения в терморазмагниченном состоянии, вторая после охлаждения в размагниченном обратным магнитным полем при комнатной температуре. По этим данным определены величины «одиночных» скачков и проведено их сравнение. Для двух измерений, скачки не только не повторяются в одних и тех же полях, что было показано выше, но также они отличаются по абсолютной величине. На основании этого можно заключить, что скачки зависят от магнитной предыстории образца.

Плотность исследуемых сплавов равна $7,6 \text{ г/см}^3$. Поэтому, используя формулу 3.2, проведена оценка объемов перемагничивающихся при изменении поля в 100 Э. Для области одиночных скачков разброс составляет от 10^{-7} до 10^{-4} см^3 . Поскольку по результатам рентгеноструктурного анализа из уширения линий рентгенограмм по формуле Шеррера-Селякова установлено, что размер зерен фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в исследуемых сплавах составляет 25 нм, то можно оценить количество перемагничивающихся зерен, что по порядку

величины имеет значение 10^{10} - 10^{13} . Исследуемый порошок представляет собой совокупность фрагментов ленты – флейксов, с различными размерами.

Чтобы понять перемагничивается при скачке один крупный флейкс или несколько, произведена необходимая оценка. Через сито с размером ячейки 0,5 мм просеивались исходные порошки. После просеивания в сите оставались только самые крупные флейксы, имеющие сложную форму (рисунок 3.8).



Рисунок 3.8 – Фотография флейксов сплава MQR-B+ после просеивания через сито.

Проводилось взвешивание 100 отсеченных флейксов на весах Sartorius ME-235S. После чего посредством деления полученной массы на количество флейксов определялась средняя масса крупных порошинок (M_{cp}). Полученное значение сравнивалось с рассчитанной по формуле 3.1 массой ($M_{ск}^{max}$) области, перемагниченной в одном скачке. Средние значения масс крупных флейксов исследуемых сплавов и массы областей, соответствующих скачкам с максимальным изменением намагниченности, представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Сравнение масс исследуемых сплавов.

Наименование материала	M_{cp} , мг	$M_{ск}^{max}$, мг	$M_{ск}^{max} / M_{cp}$
MQR-B+	0,0407	0,9200	22,6
MQR 16-7	0,0692	0,7222	10,4

По результатам проведенных оценок можно сделать вывод, что скачком перемагничиваются области, состоящие из нескольких десятков отдельных флейксов. Однако не представляется возможным установить, какое расстояние разделяет перемагничивающиеся во время скачка флейксы. Результаты измерения предельных кривых размагничивания, проведенные на одном флейксе, показали, что скачком может перемагничиваться отдельная область флейкса, а не весь флейкс сразу.

Измерения предельных кривых размагничивания при различных температурах после охлаждения в магнитном поле напряженностью 70 кЭ показали, что их вид сильно зависит от температуры, при которой проводятся измерения. Типичный вид предельных кривых размагничивания представлен на рисунке 3.9.

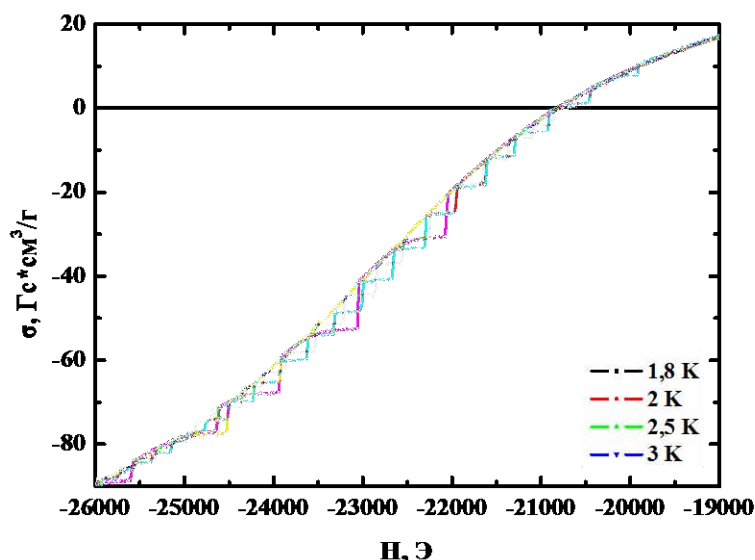


Рисунок 3.9 – Предельные кривые размагничивания сплава MQR-B+ при различных температурах измерения.

С повышением температуры происходит уменьшение количества скачков намагниченности. Напряженность магнитного поля, в котором происходит первый скачек, смещается в более отрицательную область магнитных полей.

3.5 ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕМАГНИЧИВАНИЯ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ОТЖИГОВ

Исследуемые сплавы были подвергнуты отжигу при температурах 650, 700, 750, 800, 900, 1000 и 1100°C в вакууме в течении 15 минут. Температурная обработка необходима для увеличения размера зерен.

Фазовый состав полученных отожженных сплавов исследован методом РСА. На рисунке 3.10 представлены некоторые рентгенограммы исследуемых сплавов.

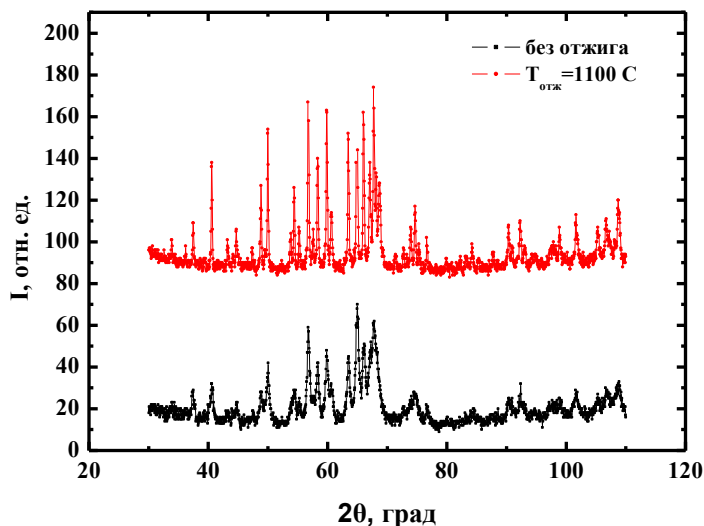


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы сплава MQR-B+, без отжига и после отжига при температуре 1100°C.

По результатам РСА установлено, что после отжигов сплав MQR-B+ является однофазным с основной фазой типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, а сплав MQR-16-7 – двухфазным. В нем помимо фазы типа $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ содержится фаза $\alpha\text{-Fe}$. Из уширения линий рентгенограмм по формуле Шеррера-Селякова установлено, что размер зерен фазы типа $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в исследуемых сплавах увеличивается при увеличении температуры отжига. В сплаве MQR-B+ размер зерен от 25 нм вырастает до микронных размеров.

Измерены кривые размагничивания отожженных сплавов при комнатной температуре. Результаты представлены на рисунке 3.11 для сплава MQR-B+ и на рисунке 3.12 для сплава MQR-16-7.

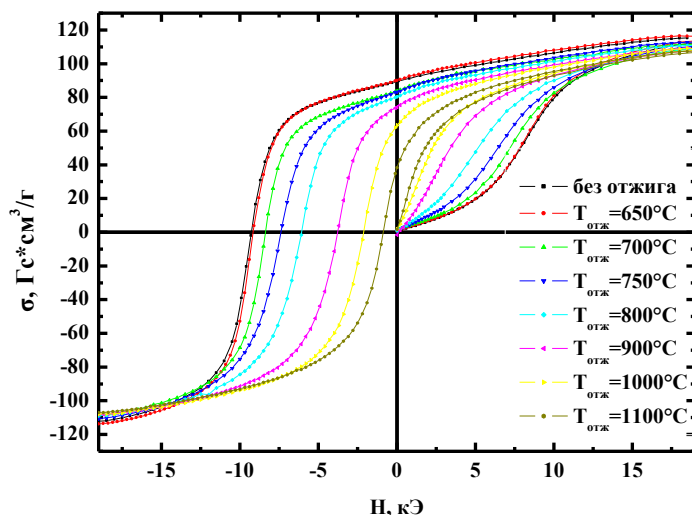


Рисунок 3.11 – Предельные кривые размагничивания отожженных сплавов марки MQR-B+ при комнатной температуре.

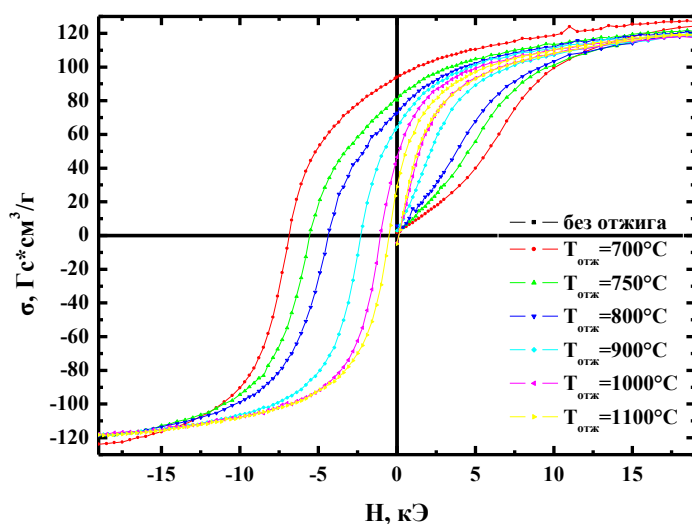


Рисунок 3.12 – Предельные кривые размагничивания отожженных сплавов марки MQR-16-7 при комнатной температуре.

Кривые намагничивания для обоих сплавов изменяются по мере увеличения температуры отжига. Чем выше температура отжига, тем круче идет кривая намагничивания при изменении внешнего магнитного поля. Это свидетельствует об изменении механизма, по которому происходит процесс намагничивания, с намагничивания путем вращения векторов намагниченности на процесс намагничивания путем смещения доменных границ. Изменение механизма намагничивания говорит о том, что размер зерен увеличивается и переходит из однодоменного состояния в многодоменное.

С увеличением температуры отжига происходит плавное снижение величины коэрцитивной силы. Что также связано с увеличением зерен магнитотвердой фазы.

Для всех отожженных сплавов были установлены температуры, при которых исчезают скачки намагниченности. Для этого проводились измерения предельных кривых размагничивания после охлаждения в магнитном поле напряженностью 70 кЭ до температуры, в которой производились измерения. Шаг изменения температуры, в которой производились в дальнейшем измерения, составлял 0,25 К. Результаты измерений представлены на рисунке 3.13.

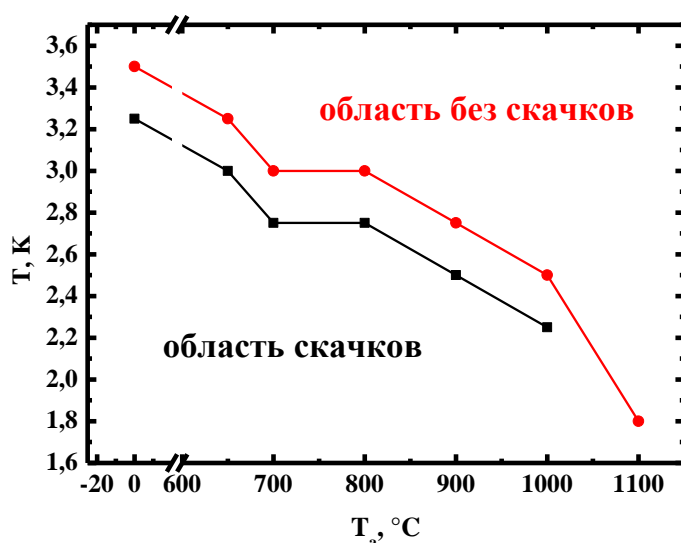


Рисунок 3.13 – Области температур измерений от температуры отжига, в которых наблюдаются и отсутствуют скачки намагниченности для сплава MQR-B+.

С увеличением размера зерен при увеличении температуры отжига происходит снижение температуры, в которой может наблюдаться необратимое перемагничивание. Для сплава марки MQR-16-7 уже при температуре отжига в 750°C не представляется возможным обнаружить скачки намагниченности на предельных кривых размагничивания в температурах выше 1,8 К (минимально достижимая температура в использованном измерительном комплексе MPMS-XL-7 EC). А для сплава марки MQR-B+ максимальное значение температуры измерения, в которой еще наблюдались скачки намагниченности, снижалось от 3,25 К для сплава в исходном состоянии до 2,25 К для сплава, отожженного при температуре 1000°C. Для температуры отжига 1100°C не удалось обнаружить скачки намагниченности в температурах выше 1,8 К.

В связи с проведенными исследованиями можно заключить, что скачки намагниченности подобные скачкам Баркгаузена не связаны со сложным фазовым составом (как в работах [11, 12]), так как по результатам РСА, а также из измерений магнитной восприимчивости от температуры в исследуемых соединениях отсутствуют фазы с низкими температурами Кюри. Механизм квантового туннелирования Блоховской доменной стенки через границу зерен, так же не подходит для объяснения описываемого явления, поскольку исследуемые сплавы без отжигов находятся в наноструктурированном состоянии с размером зерен близким к размеру абсолютной однодоменности, что исключает наличие доменной стенки. Кроме того в процессе скачка задействовано порядка 10 флейксов, разделенных друг от друга немагнитным клеем.

Предположительно процесс перемагничивания скачком имеет следующий вид. Перемагничивание зерна в каком-то одном флейксе за счет обменного взаимодействия приводит к полному перемагничиванию всей порошинки. Магнитное поле флейкса становится сонаправленным внешнему магнитному полю, что приводит к локальному увеличению размагничивающего поля, действующего на соседние флексы. Величина размагничивающего поля локально возрастает на 200-600 Э, что приводит к перемагничиванию зерна в соседних флейксах и процесс повторяется снова. При увеличении температуры, при которой проводится измерение, величина обменного взаимодействия уменьшается и ее становится не достаточно чтобы перемагнитить соседние зерна, в связи с этим пропадают скачки намагниченности при повышении температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование магнитных свойств промышленно выпускаемых быстрозакаленных порошков сплавов системы РЗМ-3d-металл-бор (марки MQR-B+ и MQR-16-7) в области низких температур.

Обнаружено, что процесс перемангничивания наноструктурированных сплавов системы (Nd, Pr)-(Fe,Co)-B при температурах близких к 2 К сопровождается скачками намагниченности, подобными скачкам Баркгаузена. Обнаружена зависимость скачков намагниченности от размера зерен и температуры, при которой проводятся измерения предельных кривых размагничивания. По-видимому, скачком перемангничиваются одновременно несколько десятков пространственно изолированных частиц порошкового ансамбля. Проверка ранее разработанных моделей о природе таких скачков, для микрокристаллических спеченных магнитов, показали их неадекватность к исследованным сплавам в микро- и наноструктурированном состоянии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsuura Y. Recent development of Nd-Fe-B sintered magnets and their application //JMMM. – 2006. V. 303 – P.344-347;
2. Sagawa M. 20 years of NdFeB // Proceedings of the 18th international workshop on high performance magnets and their application. - France, 2004;
3. Sagawa M. New materials for permanent magnets on the base of Nd-Fe // J. Appl. Phys. – 1983. – V. 55, №6. – P. 2083-2087;
4. Hadjipanayis G.C. Nanophase hard magnets// JMMM. – 1999. V. 200 – P. 373-391;
5. Дерягин А.В. УФН. – 1976, №120 – С. 393;
6. Вонсовский С.В., Шур Я.С, Ферромагнетизм – Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1948. – 210 с;
7. Рудяк В.М., Эффект Баркгаузена // УФН. - 1970. Т. 101, №3. – С. 429-462;
8. Otani Y., Miyajima R., Chikazumi S., Hirose S., Sagawa M. Demagnetization process of sintered $R_{17}Fe_{83-x}B_x$ magnets (R=Nd or Pr) //J.Appl.Phys. -1988. V. 63, №8. - P. 3316-3318;
9. Otani Y., Miyajima R., Chikazumi S. Large Barkhausen jumps observed in Nd-Fe-B sintered magnets at very low temperatures // IEEE Trans. Magn. – 1989. V. 25, №5.- P. 3421-3433;
10. Baranov N.V., Sinitsyn E.V., Ignatyev E.A., Andreev S.V. Magnetization reversal of Nd-Fe-B sintered magnets at low temperatures // JMMM. -1994. V. 130. – P. 133-137;
11. Otani Y., Miyajima R., Chikazumi S. // IEEE Trans. Magn. – 1987. V. 23. – P. 25-27;
12. Otani Y., Coey J.M.D. // J. Appl. Phys. -1990. V. 67. – P. 4619;
13. Sagawa M., Hirose S., Yamaoto H., Fujimura S., Matsuura Y. Nd-Fe-B permanent magnet materials // J. Appl. Phys. – 1987.- V.26. № 6. – P. 785-800;